

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085138 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01G 33/00**,
35/00, 1/02, C01B 21/082, C04B 35/495, H01M 10/40,
6/18, 8/12, H01B 1/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002255

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. März 2005 (03.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 010 892.7 6. März 2004 (06.03.2004) DE
PCT/EP2005/000809
27. Januar 2005 (27.01.2005) EP

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: **WEPPNER, Werner** [DE/DE]; Baaber Weg
12, 24226 Heikendorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **THANGADURAI,
Venkataraman** [IN/DE]; Elizabethstr. 28, 24143 Kiel
(DE).

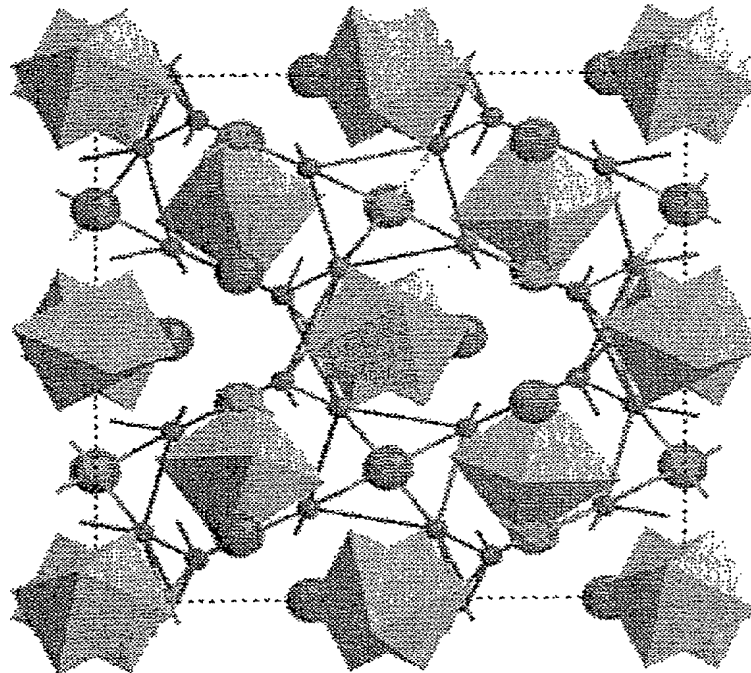
(74) Anwälte: **BÖHM, Brigitte** usw.; Weickmann & Weick-
mann, Postfach 860 820, 81635 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CHEMICALLY STABLE SOLID LITHIUM ION CONDUCTORS

(54) Bezeichnung: CHEMISCH STABILER FESTER LITHIUMIONENLEITER



(57) Abstract: The invention relates to chemically stable solid lithium ion conductors, to a method for the production thereof and to the use thereof in batteries, accumulators, supercaps and electrochromical devices.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/085138 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Chemisch stabiler fester Lithiumionenleiter

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft chemisch stabile feste Ionenleiter, insbesondere Lithiumionenleiter, Verfahren zu deren Herstellung und ihre
5 Verwendung in Batterien, Akkumulatoren und elektrochromen Vorrichtungen.

Mobile Energiespeicher mit hohen Energiedichten (und hohen Leistungsdichten) werden für eine Vielzahl technischer Geräte benötigt, allen
10 voran für Mobiltelefone und tragbare Computer (z.B. Notebooks). Von herausragender Bedeutung sind dabei wiederaufladbare chemische Energiespeicher, insbesondere Sekundärbatterien und Superkondensatoren.

Die bislang höchsten Energiedichten im Bereich von 0,2 bis 0,4 Wh/cm³ werden heute kommerziell mit sogenannten Lithiumionenbatterien realisiert. Diese bestehen meist aus einem flüssigen organischen Lösungsmittel (z.B. EC/DEC) mit Lithium-Salz (z.B. LiPF₆), einer Anode aus Graphit mit
15 interkaliertem Lithium und einer Kathode aus Lithiumkobaltoxid, wobei das
20 Kobalt auch teilweise oder vollständig durch Nickel oder Mangan ersetzt sein kann.

Bekanntlich ist die Lebensdauer solcher Lithiumionenbatterien recht begrenzt, sodass sie oft noch während der Lebensdauer des zu
25 versorgenden Gerätes ersetzt werden müssen. Zudem ist die Ersatzbeschaffung gemeinhin teuer und die Entsorgung der Altbatterien problematisch, da einige der Inhaltsstoffe nicht umweltverträglich sind.

Im Betrieb erweisen sich die Batterien nach dem Stand der Technik in vielen
30 Anwendungen als nicht ausreichend leistungsfähig (z.B. Offline-Betrieb eines Notebooks max. für wenige Stunden). Für den Einsatz von Elektroden,

die höhere Spannungen ermöglichen, beispielsweise 5 V oder mehr, sind die Batterien chemisch instabil; die organischen Elektrolytbestandteile beginnen sich bei Spannungen über 2,5 V zu zersetzen. Der flüssige Elektrolyt stellt ohnehin ein Sicherheitsproblem dar: neben Auslauf-, Brand- und Explosionsgefahr ist auch das Wachstum von Dendriten möglich, was zu einer hohen Selbstentladung und Erhitzung führen kann.

Für einige technische Zielsetzungen sind Flüssigelektrolytbatterien grundsätzlich nachteilig, weil sie stets eine Mindestdicke besitzen müssen und somit als dünne Energiespeicher, z.B. auf Chipkarten, nur beschränkt einsetzbar sind.

Auch feste Lithiumionenleiter, wie etwa $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$ ($\text{Li}_{3-x}\text{PO}_{4-y}\text{N}_y$, LIPON) sind bekannt und im Labormaßstab in Dünnschichtbatterien verwendet worden. Allerdings besitzen diese Materialien allgemein eine deutlich geringere Lithiumleitfähigkeit als Flüssigelektrolyte. Feste Lithiumionenleiter mit den besten Ionenleitfähigkeiten sind Li_3N und Li- β -alumina. Beide Verbindungen sind sehr empfindlich gegenüber Wasser (Feuchte). Li_3N zersetzt sich schon bei einer Spannung von 0,445 V bei Raumtemperatur; Li- β -alumina ist chemisch nicht stabil.

In der Arbeit von Thangadurai et al. "Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M = Nb, Ta)" (J. Am. Ceram. Soc. 86, 437 – 440, 2003) wurden Lithiumionenleiter mit granatartiger Struktur vorgestellt.

Bei Granaten handelt es sich um Orthosilikate der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$; wobei A und B achtfach bzw. sechsfach koordinierte Kationenstellen darstellen. Die einzelnen SiO_4 -Tetraeder sind miteinander durch ionische Bindungen mit den interstitiellen B-Kationen verbunden.

Die Verbindungen der Formel $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M = Nb, Ta) weisen eine granatartige Struktur auf. Sie kristallisieren in einer kubischen Symmetrie mit

der Gitterkonstante $a = 12,797 \text{ \AA}$ bzw. $12,804 \text{ \AA}$ für die entsprechende Verbindung mit $M = \text{Nb}$ bzw. Ta . Verglichen mit der idealen Granatstruktur liegt ein Überschuss von 16 Lithiumionen pro Formeleinheit vor. Die La^{3+} - und M^{5+} -Ionen besetzen die achtfach bzw. sechsfach koordinierten Stellen, während Lithiumionen Positionen mit sechsfacher Koordination einnehmen. Die Ähnlichkeit zwischen der idealen Granatstruktur und $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ liegt darin, dass Alkali/Seltenerdmetall-Ionen die dodekaedrischen (achtfachen) Koordinationsstellen besetzen und M-Atome die sechsfach koordinierten Positionen besetzen. Der Hauptunterschied der Strukturen liegt darin, dass in der idealen Granatstruktur Si die Position mit vierfacher Sauerstoff-Koordination einnimmt, wohingegen in dem granatartigen $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ Li die stark verzerrten oktaedrischen Positionen besetzt. Die granatartige Struktur weist zwei Typen von LiO_6 -Oktaedern auf; von diesen ist Li(I)O_6 stärker verzerrt als Li(II)O_6 . MO_6 -Oktaeder sind kubisch von sechs LiO_6 -Oktaedern und zwei Lithium-Leerstellen umgeben. Die Leerstellen sind entlang der Achsen zwischen den benachbarten MO_6 -Oktaedern angeordnet.

Die granatartigen $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ -Verbindungen weisen eine merkliche Lithiumionenleitfähigkeit auf. Insbesondere wurde an der Tantal-haltigen Verbindung $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ gezeigt, dass Volumen- und Korngrenzenleitfähigkeit bei der granatartigen Struktur dazu tendieren, in vergleichbarer Größenordnung zu liegen. Die totale Leitfähigkeit liegt damit außerordentlich hoch, sogar über der von Li- β -alumina oder von $\text{Li}_9\text{AlSiO}_8$, jedoch immer noch deutlich unter den Leitfähigkeiten von LISICON oder Li_3N .

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, verbesserte feste Ionenleiter bereitzustellen, die eine hohe Ionenleitfähigkeit, eine geringe elektronische Leitfähigkeit und eine hohe chemische Stabilität aufweisen. Insbesondere lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, verbesserte Lithiumionenleiter bereitzustellen.

Es wurde gefunden, dass die Materialien mit granatartiger Struktur eine

überraschend hohe ionische Leitfähigkeit aufweisen. Die neuartigen festen Ionenleiter sind formal von den bereits bekannten granatartigen Strukturen der Zusammensetzung $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ abgeleitet. Überraschenderweise ergeben sich aus dieser Verbindung durch aliovalente Substitution
5 granatartige Strukturen mit deutlich verbesserter Ionenleitfähigkeit.

Unter „aliovalenter Substitution“ versteht man die Substitution eines Ions durch ein Ion einer anderen Oxidationsstufe, wobei die daraufhin erforderliche Ladungskompensation durch Kationenleerstellen, Anionenleerstellen, interstitielle Kationen und/oder interstitielle Anionen
10 erfolgen kann.

Durch aliovalente Substitutionen ausgehend von den bekannten granatartigen Strukturen $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ kann erfindungsgemäß die Konnektivität des Netzwerkes erhöht und die Anzahl an verfügbaren
15 Leerstellen variiert werden. Dabei werden bevorzugt die La^{3+} -Stellen aliovalent substituiert, beispielsweise durch zweiwertige Kationen. Der Ladungsausgleich kann bevorzugt durch Li^+ -Kationen erfolgen. Durch geeignete Dotierung kann die Leitfähigkeit der Struktur maßgeschneidert
20 werden.

Darüber hinaus können erfindungsgemäß anstelle von Li, La, M und O auch beliebige andere Elemente oder Kombinationen von Elementen eingesetzt werden. Durch teilweise oder vollständige formale Substitution der Li-
25 Kationen durch andere Metallkationen, insbesondere durch Alkaliionen, gelingt es, beliebige Ionenleiter zu erhalten. Die erfindungsgemäßen festen Ionenleiter sind durch die oben ausführlich beschriebene granatartige Struktur gekennzeichnet.

Somit stellt die vorliegende Erfindung einen festen Ionenleiter mit einer
30 granatartigen Kristallstruktur bereit, der die stöchiometrische Zusammensetzung



aufweist, worin

L jeweils unabhängig ein beliebiges bevorzugt einwertiges Kation ist,

A jeweils unabhängig ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Kation ist,

G jeweils unabhängig ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Kation ist,

5 M jeweils unabhängig ein drei-, vier- oder fünfwertiges Kation ist,

$0 < x \leq 3$, $0 \leq y \leq 3$, $0 \leq z \leq 3$ und

worin O teilweise oder vollständig ersetzt sein kann durch zweiwertige und/oder dreiwertige Anionen wie z.B. N^{3-} .

10 Innerhalb einer Struktur dieser formalen Zusammensetzung können L, A, G und M jeweils gleich oder unterschiedlich sein.

L ist besonders bevorzugt ein Alkalimetallion, beispielsweise Li^+ , Na^+ oder K^+ . Dabei sind insbesondere auch Kombinationen verschiedener
15 Alkalimetallionen für L möglich.

A stellt ein beliebiges ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Kation oder beliebige Kombinationen davon dar. Bevorzugt können für A zweiwertige Metallkationen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind
20 Erdalkalimetallionen wie Ca, Sr, Ba und/oder Mg, sowie zweiwertige Übergangsmetallkationen wie z.B. Zn.

G stellt ein beliebiges zwei-, drei-, vier- oder fünfwertiges Kation oder beliebige Kombinationen davon dar. Bevorzugt können für G dreiwertige
25 Metallkationen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist $G = La$.

M stellt ein beliebiges zwei-, drei-, vier- oder fünfwertiges Kation oder beliebige Kombinationen davon dar. Bevorzugt können für M fünfwertige Kationen eingesetzt werden. Weiter bevorzugt ist M ein Übergangsmetall,
30 das bevorzugt ausgewählt ist aus Nb und Ta. Weitere Beispiele für geeignete fünfwertige Kationen sind Sb und V. Bei der Auswahl von M ist es günstig, Übergangsmetall-Ionen zu wählen die eine hohe Stabilität gegenüber einer Reduktion aufweisen. Am meisten bevorzugt ist $M = Ta$.

In einer Struktur der obigen Zusammensetzung kann O^{2-} ganz oder teilweise durch andere Anionen ersetzt sein. Beispielsweise ist es günstig, O^{2-} ganz oder teilweise durch andere zweiwertige Anionen zu ersetzen. Außerdem
 5 kann O^{2-} auch durch dreiwertige Anionen aliovalent substituiert werden mit entsprechendem Ladungsausgleich.

In der obigen Zusammensetzung ist weiter

$0 < x \leq 3$, bevorzugt $0 < x \leq 2$ und besonders bevorzugt $0 < x \leq 1$;

10 $0 \leq y \leq 3$, und $0 \leq z \leq 3$. Das stöchiometrische Verhältnis der Komponenten wird dabei so gewählt, dass eine insgesamt ungeladene granatartige Struktur vorliegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist L ein
 15 einwertiges Kation, A ist ein zweiwertiges Kation, G ist ein dreiwertiges Kation und M ist ein fünfwertiges Kation. Weiter ist in dieser bevorzugten Ausführungsform die Stöchiometrie der Verbindung bevorzugt:



worin x wie oben definiert ist und bevorzugt $0 < x \leq 1$ ist.

20

Die vorliegende Erfindung stellt in einem spezielleren Aspekt einen festen
 Litiumionenleiter der stöchiometrischen Zusammensetzung $Li_6ALa_2M_2O_{12}$
 bereit, wobei A ein zweiwertiges Metall bedeutet und M ein fünfwertiges
 Metall bedeutet. Innerhalb einer Struktur dieser formalen Zusammensetzung
 25 können A und M jeweils gleich oder unterschiedlich sein.

Vorzugsweise wird A ausgewählt aus Erdalkalimetallen, bevorzugt aus Ca,
 Sr, Ba und/oder Mg. Ebenfalls bevorzugt kann A aus zweiwertigen
 Übergangsmetallen ausgewählt werden wie beispielsweise A = Zn. Am
 30 meisten bevorzugt ist A = Sr oder Ba.

M kann ein beliebiges fünfwertiges Kation, beispielsweise ein Metall in der
 Oxidationsstufe +V sein, bevorzugt ist M ein Übergangsmetall, das

bevorzugt ausgewählt ist aus Nb und Ta. Weitere Beispiele für geeignete
fünfwertige Kationen sind Sb und V. Bei der Auswahl von M ist es günstig,
Übergangsmetall-Ionen zu wählen die eine hohe Stabilität gegenüber einer
Reduktion durch elementares Lithium aufweisen. Am meisten bevorzugt ist
5 M = Ta.

Lithiumionenleiter der Zusammensetzung $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ weisen eine
granatartige Kristallstruktur auf. Gegenüber den bekannten Verbindungen
der Zusammensetzung $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ wurde La formal durch ein zweiwertiges
10 Ion A und ein Lithium-Kation ersetzt und somit der Lithiumanteil der Struktur
erhöht. Dadurch gelingt es, mit den Verbindungen der vorliegenden
Erfindung deutlich verbesserte Lithiumionenleiter bereitzustellen.

Die Materialien der Zusammensetzung $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ weisen gegenüber den
15 Verbindungen des Standes der Technik eine erhöhte Lithiumleitfähigkeit auf.
Beispielsweise liegt die Lithiumleitfähigkeit von $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$)
mit 10^{-5} S/cm bei 20°C um eine Größenordnung höher als die von LIPON.
Aufgrund der Granatstruktur der Verbindungen der vorliegenden Erfindung,
bei der es sich um eine 3D-isotrope Struktur handelt, ist die
20 Lithiumionenleitung ohne Vorzugsrichtung dreidimensional möglich.

Die elektronische Leitfähigkeit der Verbindungen der vorliegenden Erfindung
ist dagegen vernachlässigbar gering. Die polykristallinen Proben der
Verbindungen der vorliegenden Erfindung zeigen einen geringen
25 Korngrenzenwiderstand, sodass die Gesamtleitfähigkeit sich nahezu
ausschließlich aus der Volumenleitfähigkeit ergibt.

Ein weiterer Vorteil der Materialien ist ihre hohe chemische Stabilität. Die
Materialien zeigen insbesondere keine erkennbaren Veränderungen unter
30 Erwärmung in Kontakt mit geschmolzenem Lithium. Bei Temperaturen bis
 350°C und Gleichspannungen bis 6 V zeigen sich keine chemischen
Zersetzungen.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der festen Ionenleiter mit granatartiger Struktur. Die Verbindungen können durch Umsetzung entsprechender Salze und/oder Oxide der enthaltenen Elemente, beispielsweise durch eine
5 Festphasenreaktion gebildet werden. Besonders geeignete Ausgangsmaterialien sind Nitrate, Carbonate und Hydroxide, die im Verlauf der Umsetzung in entsprechende Oxide umgewandelt werden.

Spezieller betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der
10 festen Ionenleiter der Zusammensetzung $L_{5+x}A_xG_{3-x}M_2O_{12}$, (z.B. $Li_6AlLa_2M_2O_{12}$). Die Materialien können durch Umsetzung entsprechender Salze und/oder Oxide von A, G und M mit einem Hydroxid, Nitrat oder Carbonat von L in einer Festphasenreaktion erhalten werden. A und M sind dabei wie oben definiert. Bevorzugt wird das zweiwertige Metall A in Form
15 von Nitraten eingesetzt. Dabei sind $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ bevorzugt. Für G wird bevorzugt La eingesetzt, welches bevorzugt in Form von La_2O_3 verwendet wird. M wird vorteilhafterweise als Oxid eingesetzt, bevorzugt sind Nb_2O_5 und Ta_2O_5 . L wird bevorzugt in Form von $LiOH$, $LiNO_3$ oder Li_2CO_3 eingesetzt. Beispielsweise kann bevorzugt $LiOH \cdot H_2O$ verwendet
20 werden. Um einen Gewichtsverlust an L (z.B. $L = Li$) bei der Wärmebehandlung der Proben auszugleichen, wird das entsprechende Salz bevorzugt im Überschuss eingesetzt, geeignet ist beispielsweise ein Überschuss von 10 %.

25 Die Ausgangsstoffe werden in einem ersten Schritt gemischt und können beispielsweise durch Zirkonoxid-Kugelmahlen in 2-Propanol gemahlen werden. Das so erhaltene Gemisch wird anschließend für mehrere Stunden, bevorzugt für 2-10 h, an Luft auf Temperaturen im Bereich von bevorzugt 400-1000 °C erhitzt. Besonders geeignet sind dabei Temperaturen von ca.
30 700 °C und eine Wärmebehandlungsdauer von etwa 6 Stunden. Anschließend wird erneut ein Mahlvorgang durchgeführt, vorzugsweise ebenfalls durch Zirkonoxidkugelmahlen in 2-Propanol. Das Reaktionsprodukt wird anschließend bei isostatischem Druck in Formstücke, beispielsweise in

Pellets, gepresst. Diese werden dann für mehrere Stunden, bevorzugt für 10-50 h, weiter bevorzugt für 20-30 h, bei Temperaturen im Bereich von bevorzugt 700-1200 °C, weiter bevorzugt 800-1000 °C, gesintert. Besonders geeignet sind dabei Temperaturen von ca. 900 °C und eine
5 Wärmebehandlungsdauer von etwa 24 Stunden. Bei diesem Sintervorgang ist es vorteilhaft, die Proben mit einem Pulver der gleichen Zusammensetzung abzudecken, um übermäßige Verluste des L-Hydroxids zu vermeiden.

10 Die mit dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung erhaltenen festen Ionenleiter (z.B. Lithiumionenleiter) sind als Festkörperelektrolyte ein wertvolles Ausgangsmaterial.

Da die Materialien eine außergewöhnlich hohe Ionenleitfähigkeit bei
15 vernachlässigbarer Elektronenleitung besitzen, können sie als Feststoffelektrolyt für Batterien (z.B. Lithiumbatterien) mit sehr hoher Energiedichte verwendet werden. Die hohe Stabilität der Materialien gegenüber chemischen Reaktionen z.B. mit elementarem Lithium und gängigen Elektrodenmaterialien führt dazu, dass beispielsweise die festen
20 Lithiumionenleiter der vorliegenden Erfindung in Lithiumionenbatterien praktisch anwendbar sind.

Auch der Widerstand der Phasengrenze zwischen dem Feststoffelektrolyt der vorliegenden Erfindung und den Elektroden ist im Vergleich zu üblichen
25 Elektrolytmaterialien sehr klein. Dadurch können unter Verwendung der erfindungsgemäßen Materialien Batterien mit vergleichsweise hoher Leistung (hohen Strömen) hergestellt werden. Die Verwendung der Festkörperelektrolyte der vorliegenden Erfindung bedeutet eine erhöhte Sicherheit gegenüber der Verwendung von flüssigen Elektrolyten. Dies ist
30 insbesondere bei der Anwendung in Kraftfahrzeugen von Vorteil.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der festen Ionenleiter (z.B. Lithiumionenleiter) in elektrochromen Systemen

(Fenster, Bildschirme, Fassaden etc.) sowie für die instantane Energiespeicherung und -abgabe in Superkondensatoren (Supercaps). Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Ionenleiter gelingt es dabei, Energiedichten von Kondensatoren mit 100 F/cm^3 zu erreichen. Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist die Verwendung der granatartigen festen Ionenleiter als Sensoren, beispielsweise für zahlreiche Gase.

Die festen Ionenleiter der vorliegenden Erfindung können in Form von Pellets oder als dünne Schichten, in kristalliner oder amorpher Form verwendet werden.

Figuren:

Fig. 1 zeigt eine Einheitszelle der Kristallstruktur von $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M=Nb, Ta);

Fig. 2 zeigt die gemessene Leitfähigkeit von $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ im Vergleich mit anderen festen Lithiumionenleitern. Die erfindungsgemäßen Materialien besitzen sehr hohe ionische Leitfähigkeiten, die sich mit denen von $\text{Li}_{3,5}\text{P}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_4$ oder sogar Li_3N vergleichen lassen.

Fig. 3 zeigt den Gleichgewichtselektronenstrom als Funktion der angelegten Spannung für $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, erhalten bei 22°C und bei 44°C durch Hebb-Wagner (HW)-Messungen mit einer Lithiumionen-blockierenden Elektrode unter Verwendung von Lithium als Referenzelektrode. Die Messungen wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox bei einem Sauerstoffpartialdruck $< 1\text{ppm}$ durchgeführt.

Die vorliegende Erfindung wird durch das folgende Beispiel weiter veranschaulicht.

Beispiel: Herstellung von Pellets aus $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (A = Ca, Sr, Ba)

La₂O₃ (vorgetrocknet bei 900 °C für 24 h), Nb₂O₅ und A(NO₃)₂ wurden in stöchiometrischem Verhältnis mit einem 10%igen Überschuss an LiOH·H₂O vermischt und unter Verwendung von Zirkonoxid-Kugeln für 12 h in 2-Propanol gemahlen. Die erhaltene Mischung wurde für 12 h an Luft auf 700 °C erhitzt und anschließend erneut kugelmahlen. Anschließend wurde die Mischung mit isostatischem Druck zu Pellets gepresst und mit einem Pulver derselben Zusammensetzung bedeckt um übermäßige Verluste des Lithiumoxids zu vermeiden. Die Pellets wurden für 24 h bei 900 °C gesintert. Anschließend wurde die Leitfähigkeit und die chemische Stabilität der erhaltenen festen Lithiumionenleiter untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und in den Figuren 2 und 3 gezeigt.

Tabelle 1: Widerstand von Li₆ALa₂Ta₂O₁₂ (A = Sr, Ba) bei 22 °C an Luft

Verbindung	R _{vol} [kΩ]	C _{vol} [F]	R _{gb} [kΩ]	C _{gb} [F]	C _{el} [F]	σ _{total} [S cm ⁻¹]	E _a [eV]
Li ₆ SrLa ₂ Ta ₂ O ₁₂	18,83	3,0x10 ⁻¹¹	3,68	8,5x10 ⁻⁹	5,7x10 ⁻⁶	7,0x10 ⁻⁶	0,50
Li ₆ BaLa ₂ Ta ₂ O ₁₂	3,45	1,2x10 ⁻¹⁰	1,34	1,3x10 ⁻⁷	1,2x10 ⁻⁶	4,0x10 ⁻⁵	0,40

vol: Volumen

gb: Korngrenzen

Ansprüche

1. Fester Ionenleiter, dadurch gekennzeichnet, dass er eine granatartige Kristallstruktur aufweist und dass er eine größere Ionenleitfähigkeit als $3,4 \times 10^{-6}$ S/cm zeigt.
2. Fester Ionenleiter, dadurch gekennzeichnet, dass er eine granatartige Kristallstruktur aufweist und dass er eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweist, die formal durch aliovalente Substitution von $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$, worin M Nb oder Ta ist, abgeleitet ist.
3. Fester Ionenleiter dadurch gekennzeichnet, dass er eine granatartige Kristallstruktur aufweist und dass er die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{L}_{5+x}\text{A}_y\text{G}_z\text{M}_2\text{O}_{12}$ aufweist, worin
 L jeweils unabhängig ein beliebiges bevorzugt einwertiges Kation ist,
 A jeweils unabhängig ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Kation ist,
 G jeweils unabhängig ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Kation ist,
 M jeweils unabhängig ein drei-, vier- oder fünfwertiges Kation ist,
 $0 < x \leq 2$, $0 \leq y \leq 3$, $0 \leq z \leq 3$, und
 worin O teilweise oder vollständig ersetzt sein kann durch zweiwertige und/oder dreiwertige Anionen wie z.B. N^{3-} .
4. Fester Ionenleiter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die stöchiometrische Zusammensetzung

$$\text{L}_{5+x}\text{A}_x\text{G}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$$
 ist, und worin
 $0 < x \leq 1$,
 L ein einwertiges Alkalimetall-Kation ist,
 A ein zweiwertiges Metallkation ist,
 G ein dreiwertiges Kation ist, und
 M ein fünfwertiges Kation ist.

5. Fester Ionenleiter nach Anspruch 3 oder 4, wobei L ausgewählt ist aus Li, Na und K jeweils gleich oder verschieden sein kann.

6. Fester Ionenleiter nach Anspruch 5, wobei L = Li ist.

5

7. Fester Ionenleiter nach einem der Ansprüche 3 bis 6, wobei A ausgewählt ist aus zweiwertigen Kationen, bevorzugt Erdalkalimetallionen.

10

8. Fester Ionenleiter nach einem der Ansprüche 3 bis 7, wobei M ausgewählt ist aus Übergangsmetallionen

9. Fester Ionenleiter nach einem der Ansprüche 3 bis 8, wobei A ausgewählt ist aus Ca, Sr und/oder Ba und wobei M ausgewählt ist aus Nb und Ta.

15

10. Fester Ionenleiter nach Anspruch 8 oder 9, wobei A ausgewählt ist aus Sr und Ba und wobei M Ta ist.

20

11. Fester Ionenleiter nach einem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass er bei Lithium-Aktivitäten entsprechend einer Spannung von 5 V gegenüber elementarem Lithium stabil ist.

25

12. Verfahren zur Herstellung eines festen Ionenleiters nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Salze und/oder Oxide von L, A, G und M und miteinander umgesetzt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einer Festphasenreaktion erfolgt.

30

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13 zur Herstellung eines festen Ionenleiters nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass L und A in Form von Nitraten, Carbonaten oder Hydroxiden eingesetzt

werden und mit G_2O_3 und M_2O_5 umgesetzt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, welches die folgenden Schritte umfasst:
- 5 (a) Mischen der Ausgangsstoffe und Kugelmahlen, vorzugsweise mit Zirkonoxid-Kugeln in 2-Propanol,
- (b) Erhitzen des Gemischs aus (a) an Luft für 2-10 h auf 400-1000 °C;
- (c) Kugelmahlen, vorzugsweise mit Zirkonoxid-Kugeln in 2-Propanol;
- (d) Pressen des Gemischs mit isostatischem Druck zu Pellets; und
- 10 (e) Sintern der mit einem Pulver der gleichen Zusammensetzung bedeckten Pellets für 10-50 h bei 700-1200 °C.
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei
- in Schritt (b) das Gemisch für 6h auf 700 °C erhitzt wird; und
- 15 in Schritt (e) die Pellets für 24h bei 900 °C gesintert werden.
17. Verwendung eines festen Ionenleiters nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in Batterien, Akkumulatoren, Supercaps, Brennstoffzellen, Sensoren und/oder elektrochromen Vorrichtungen wie Fenstern, Bildschirmen
- 20 und Fassaden.
18. Verwendung nach Anspruch 18, wobei der feste Ionenleiter in Form von Pellets, als dünne Schicht, in kristalliner oder amorpher Form verwendet wird.

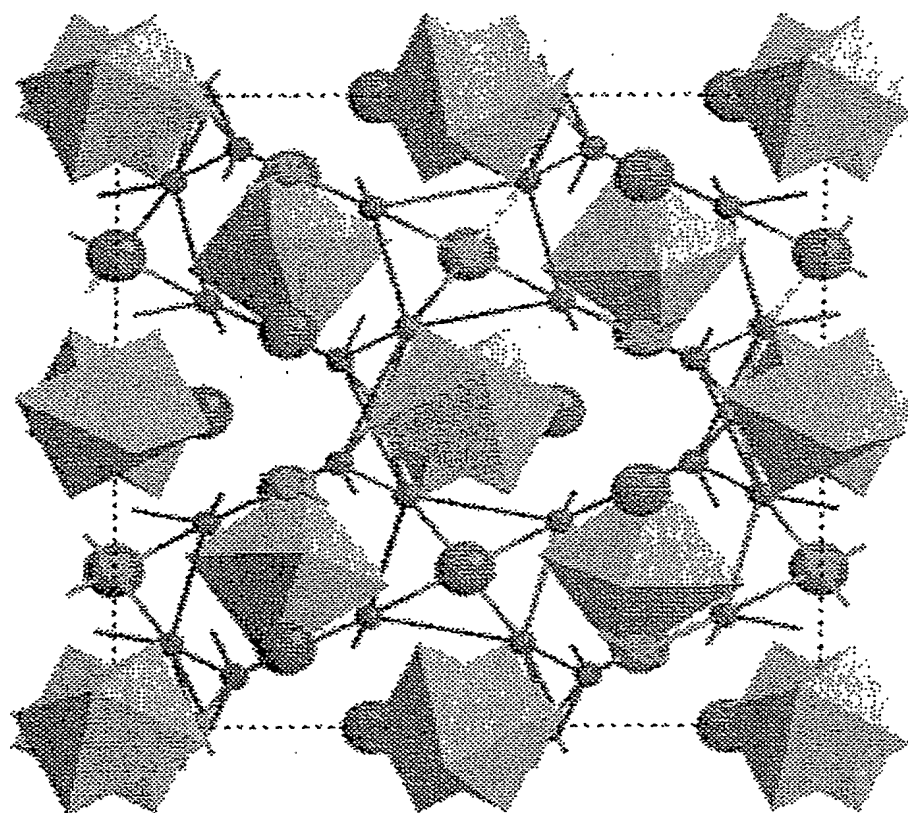


Fig. 1

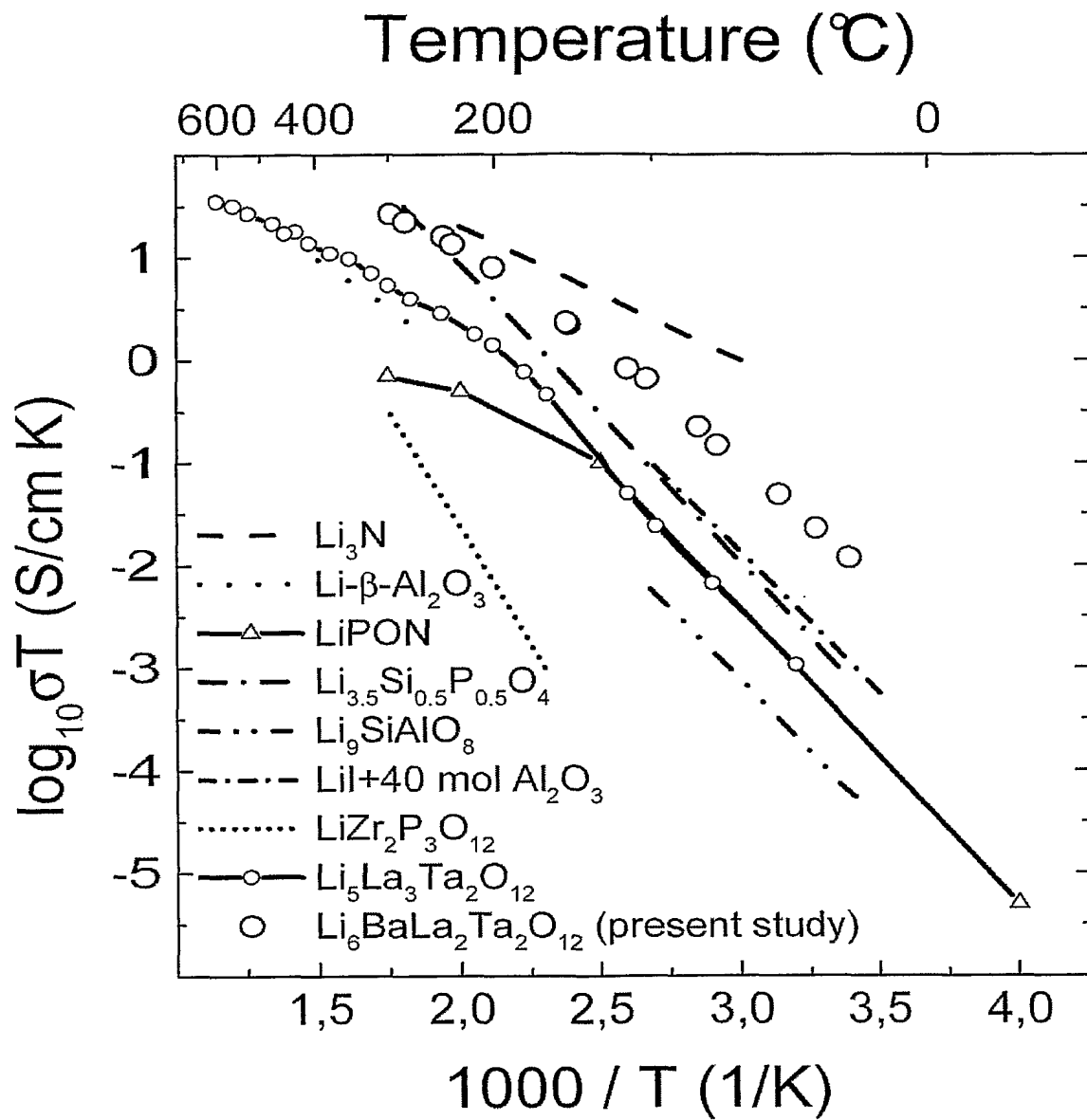


Fig. 2

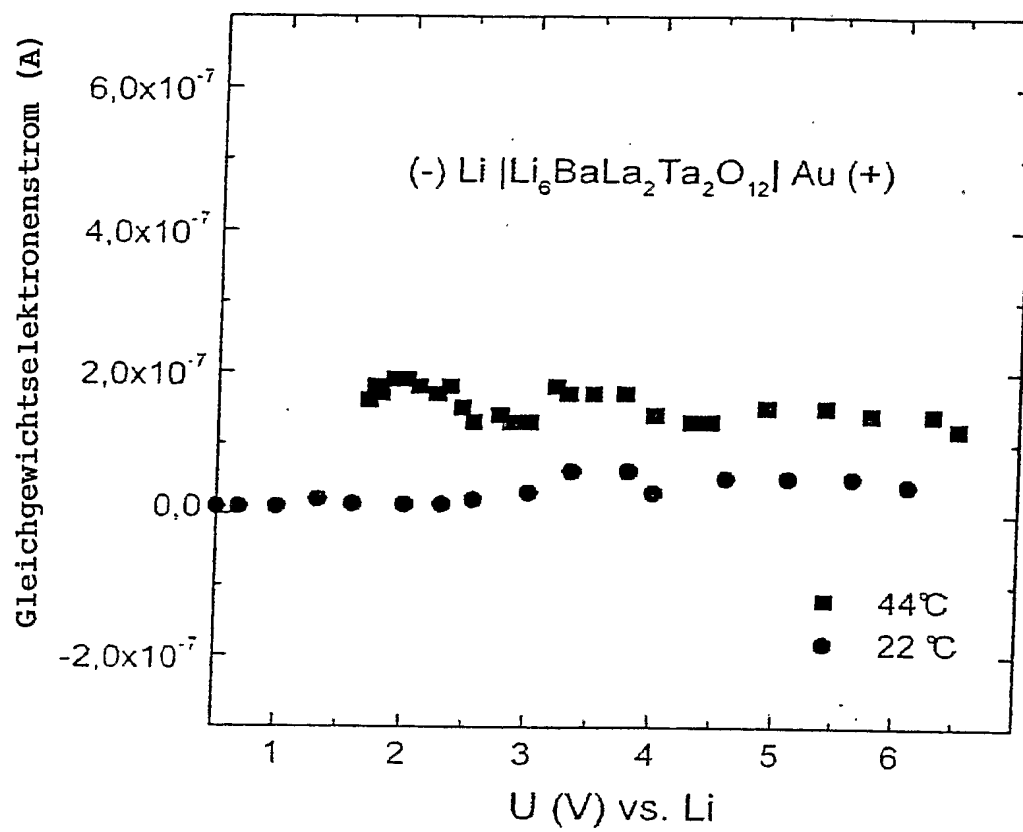


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01G33/00 C01G35/00 C01G1/02 C01B21/082 C04B35/495 H01M10/40 H01M6/18 H01M8/12 H01B1/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01G C01B C04B H01M H01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	THANGADURAI, VENKATARAMAN ET AL: "Crystal Structure Revision and Identification of Li+-Ion Migration Pathways in the Garnet-like Li5La3M2O12 (M = Nb, Ta) Oxides" CHEMISTRY OF MATERIALS , 16(16), 2998-3006 CODEN: CMATEX; ISSN: 0897-4756, 2004, XP002329147 the whole document	2,3,5,6, 8,11-13, 15,17,18
X	THANGADURAI, VENKATARAMAN ET AL: "Novel fast lithium ion conduction in garnet-type Li5La3M2O12 (M = Nb, Ta)" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY , 86(3), 437-440 CODEN: JACTAW; ISSN: 0002-7820, 2003, XP002329148 the whole document	2,3,5,6, 8,11-13, 15,17,18
A	the whole document	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 May 2005		Date of mailing of the international search report 09/06/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Nobis, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002255

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAZZA, D.: "Remarks on a ternary phase in the lanthanum sesquioxide-metal oxide (M ₂ O ₅)-lithium oxide system (M = Nb, Ta)" MATERIALS LETTERS, 7(5-6), 205-7 CODEN: MLETDJ; ISSN: 0167-577X, 1988, XP002329149	2,3,5,6,8,11-14
A	the whole document	1
T	THANGADURAI V ET AL: "Investigations on electrical conductivity and chemical compatibility between fast lithium ion conducting garnet-like Li ₆ BaLa ₂ Ta ₂ O ₁₂ and lithium battery cathodes" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 142, no. 1-2, 24 March 2005 (2005-03-24), pages 339-344, XP004812990 ISSN: 0378-7753	1-18
	the whole document	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002255

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01G33/00 C01G35/00 C01G1/02 C01B21/082 C04B35/495
H01M10/40 H01M6/18 H01M8/12 H01B1/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01G C01B C04B H01M H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	THANGADURAI, VENKATARAMAN ET AL: "Crystal Structure Revision and Identification of Li+-Ion Migration Pathways in the Garnet-like Li5La3M2O12 (M = Nb, Ta) Oxides" CHEMISTRY OF MATERIALS, 16(16), 2998-3006 CODEN: CMATEX; ISSN: 0897-4756, 2004, XP002329147 das ganze Dokument	2,3,5,6, 8,11-13, 15,17,18
X	THANGADURAI, VENKATARAMAN ET AL: "Novel fast lithium ion conduction in garnet-type Li5La3M2O12 (M = Nb, Ta)" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 86(3), 437-440 CODEN: JACTAW; ISSN: 0002-7820, 2003, XP002329148 das ganze Dokument	2,3,5,6, 8,11-13, 15,17,18
A	----- -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nobis, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002255

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MAZZA, D.: "Remarks on a ternary phase in the lanthanum sesquioxide-metal oxide (M2O5)-lithium oxide system (M = Nb, Ta)" MATERIALS LETTERS, 7(5-6), 205-7 CODEN: MLETDJ; ISSN: 0167-577X, 1988, XP002329149 das ganze Dokument	2,3,5,6, 8,11-14
A	-----	1
T	THANGADURAI V ET AL: "Investigations on electrical conductivity and chemical compatibility between fast lithium ion conducting garnet-like Li6BaLa2Ta2O12 and lithium battery cathodes" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 142, Nr. 1-2, 24. März 2005 (2005-03-24), Seiten 339-344, XP004812990 ISSN: 0378-7753 das ganze Dokument	1-18
